

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202100263** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.12.30

(51) Int. Cl. *C07C 2/32* (2006.01)
C07C 39/06 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.06.03

(54) **ПРИМЕНЕНИЕ 2-(1-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ)-4-МЕТИЛФЕНОЛА В КАЧЕСТВЕ
ЛИГАНДА ДЛЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

(96) **2021/014 (AZ) 2021.06.03**

(71) Заявитель:
**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ИМ. АКАДЕМИКА Ю.
МАМЕДАЛИЕВА, НАН
АЗЕРБАЙДЖАНА (AZ)**

(72) Изобретатель:
**Аббасов Вагиф Магеррам оглы,
Расулов Чингиз Князь оглы,
Агамалиев Заур Забил оглы, Алиева
Рейхан Вели гызы, Ханметов
Акпер Акпер оглы, Хамиев Метлеб
Джахангир оглы, Нагиева Мехрибан
Видади гызы (AZ)**

(57) Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно к применению 2-(1-метилциклогексил)-4-метилфенола в качестве лиганда к каталитическим прекурсорам для процесса олигомеризации этилена. Поставленная задача в изобретении решается применением нового лиганда, обеспечивающего увеличение выхода олигомера и селективности по олигомеру в процессе олигомеризации этилена. Предлагаемый лиганд отличается от существующих фрагментами в химической структуре. Присутствие циклогексильного радикала в пространственно-затрудненном положении по отношению к гидроксильной группе бензольного кольца в структуре каталитического комплекса на основе 2-(1-метилциклогексил)-4-метилфенола приводит к улучшению процесса олигомеризации этилена, в том числе и увеличению выхода олигомеров C₆-C₁₀ до 65.3%, а селективности по олигомеру - 97.0%.

A1

202100263

202100263

A1

ПРИМЕНЕНИЕ 2(1-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ)-4-МЕТИЛФЕНОЛА В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДА ДЛЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Описание изобретения

Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно к применению 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола в качестве лиганда к каталитическим прекурсорам в процессе олигомеризации этилена.

Из литературных источников известно о применении алкилфенолов в качестве лигандов каталитических прекурсоров в процессе олигомеризации этилена.

В известном источнике [1] описано получение 2,6-диметилфенола. При использовании этого соединения в качестве лиганда активность катализатора в расчете на 1 г Zr ч⁻¹ составила 413.0 г, в связи с чем селективность по олигомеру была низкой.

В другом литературном источнике [2] предложено получение 2,6-ди-(α -метилбензил)-4-метилфенола. При использовании каталитической системы на основе этого соединения в процессе олигомеризации этилена, его активность в расчете на 1 г Zr ч⁻¹ составила 1543.1 г, а селективность по олигомеру 96.5%. Эти показатели тоже не могут считаться удовлетворительными для получения олигомера.

Работа [3] посвящена получению ионола – 2,6-ди-*t*-бутил-4-метилфенола. При его взаимодействии с ZrCl₄ получен [2,6-ди-*t*-бутил-4-метилфенолят]ZrCl₂, и при использовании этой каталитической системы в процессе олигомеризации этилена активность катализатора в расчете на 1 г Zr ч⁻¹ составила 1707.5 г, а селективность олигомера составила 96.7 %.

В качестве прототипа [3] был принят 2,6-ди-*t*-бутил-4-

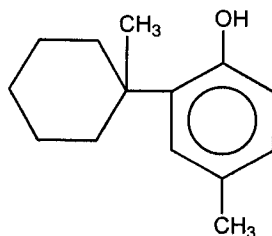
метилфенол, имеющий схожую структуру с предложенном нами соединением.

При использовании в качестве каталитической системы комплекса, полученного на основе этого соединения, в процессе олигомеризации этилена активность катализатора составила 1707.5 г. олигомера/ 1 г. Zr ч⁻¹, а селективность олигомера – 96.7%. Как видно, этот каталитический комплекс по сравнению с вышеуказанными комплексами обладает целым рядом преимуществ, однако и это нельзя считать удовлетворительным для процесса олигомеризации этилена.

Задача, поставленная в изобретении, для увеличения выхода образующегося в процессе олигомеризации этилена олигомера в расчете на 1 г. Zr ч⁻¹ и селективности по олигомеру решается за счет использования нового лиганда.

2(1-Метилциклогексил)-4-метилфенол из литературы известен. Он полупродукт, продукт его конденсации с формальдегидом – 2,2'-метиленбис-[4-метил-6(1-метилциклогексил)фенол] применяется в качестве термостабилизатора к полиэтилену, полиэфирам, ударопрочному полистиролу, лиганда к каталитическим прекурсорам в процессе олигомеризации этилена, антиоксиданта к бутадиен-стирольному каучуку СКС-30 АРКМ-15 и др. [4-6].

Поставленная в изобретении задача осуществляется применением 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола общей формулы



в качестве лиганда каталитических прекурсоров, используемых в процессе олигомеризации этилена.

Предложенный лиганд отличается от известных в литературе

лигандов по своей химической структуре. Наличие гидроксила бензольного ядра 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола в пространственно-затрудненном положении к метилциклогексильному радикалу становится причиной улучшения основных показателей при использовании полученных каталитических комплексов в процессе олигомеризации этилена, а именно выходу олигомера C₆-C₁₀ 65.3 % и селективности по олигомеру 97.0 %.

Предложенный лиганд был получен по известной методике [7]: в трехгорлую колбу добавляют рассчитанное количество *p*-крезола и катализатора цеолит-Υ, пропитанного ортофосфорной кислотой; при достижении температуры реакционной смеси 40°C к ней по каплям добавляют 1-метилциклогексен (МЦГ). После окончания добавления циклена температуру реакции поднимают до 120°C и смесь перемешивают при этой температуре в течение 4-5 ч. Катализатор отделяют через воронку Бюхнера, а реакционную смесь перегоняют. В первую очередь при атмосферном давлении перегонкой смесь отделяют от цикленов, а затем вакуумной перегонкой (10 мм. рт.ст.) – от *p*-крезола и других продуктов реакции.

Синтез 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола (МЦГК)

Трехгорлую колбу заполняют 54.0 г (0.5 моль) *p*-крезола, 5.4 г (10% по взятому *p*-крезолу) катализатора цеолит-Υ, пропитанного ортофосфорной кислотой и нагревают. При достижении температуры реакционной смеси 40°C к смеси добавляют 48.0 г (0.5 моль) МЦГ. Реакция проводится по вышеуказанной методике.

В результате получается 84.0 г МЦГК, что составляет 82.4 %-ный выход по взятому *p*-крезолу, селективность по целевому продукту составляет 95.7 %.

Ниже приводятся результаты ИК-, ¹H и ¹³C ЯМР анализов полученного 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола.

В ИК-спектре МЦГК наблюдаются следующие полосы поглощения: 814, 878 см^{-1} – 1,2,4-замещенное бензольное кольцо; 1063, 1124, 1171 см^{-1} – деформационные колебания ОН-группы фенола; 1243, 1274 см^{-1} – связь С-О фенола; 3496 см^{-1} – валентные колебания связи О-Н ОН-группы; 1500 см^{-1} – бензольное кольцо; 1603 см^{-1} – связь С=С бензола; 1339, 1370, 1403, 1443 см^{-1} – деформационные колебания CH_3 и CH_2 групп; 2855, 2919, 2964, 2984 см^{-1} – валентные колебания CH_3 и CH_2 групп.

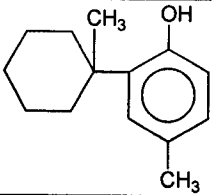
Результаты ^1H ЯМР спектроскопического анализа МЦГК (CDCl_3 , δ , ppm): 1.38 (синглет, 3H, CH_3); 1.54-2.22 (мультиплет, 10H, 5CH_2); 2,33 (синглет, 3H, CH_3); 4.61 (синглет, 1H, ОН); 6.57-6.60 (дуплет, 1H, аром.); 6.90-6.93 (дуплет, 1H, аром.); 7.4 (синглет, 1H, аром.).

Результаты ^{13}C ЯМР спектроскопического анализа МЦГК (CDCl_3 , δ , ppm): 20.9 (CH_2 , в цикле); 22.8 (2CH_2 , цикл.); 25.6 (CH_3 , цикл.); 26.6 (CH_3 , аром.кольцо); 36.9 (2CH_2 , цикл.); 37.8 (С, цикл.); 116.8 (СН, аром.); 127.0 (СН, аром.); 128.8 (СН, аром.); 129.6 (С, аром.); 135.2 (С, аром.); 152.0 (С-О, аром.).

Таким образом, химическая структура 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола полностью подтверждается.

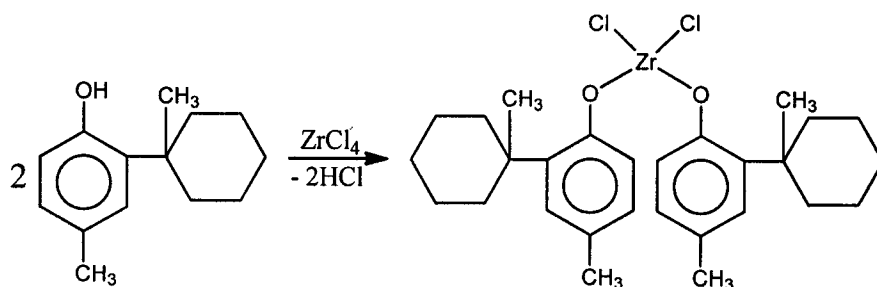
В табл. 1 показаны физико-химические свойства и данные элементного анализа синтезированного 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола.

Таблица 1

Структурная формула	Эмпирическая формула	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$, 10 мм рт.ст..	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Мол. масса		Элементный состав, %			
				Вычисл.	Найден	Вычислено		Найдено	
						С	Н	С	Н
	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$	167-170	45	204	204	82.4	9.8	82.0	9.6

Синтезированный 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенол был использован в качестве лиганда к каталитическим прекурсорам в процессе олигомеризации этилена.

В нижеприведенном уравнении показано получение циркониевой соли 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола:



Результаты олигомеризации этилена в присутствии полученных на основе монофенолятхлорид циркониевых прекурсоров каталитических систем представлены в табл. 2.

Таблица 2

№	Комплексы	Активность катализатора (г/г·Zr·ч ⁻¹)	Состав олигомера, % масс.				Селективность олигомера, %
			C ₄	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	> C ₂₀	
1	(2,6-диметилфенолят) ₄ Zr	413.0	27.7	31.2	26.6	14.5	—
2	(пара-крезилат) ₄ Zr	138.6	42.6	32.6	19.8	4.6	—
3	[2,6-ди(α-метилбензил)-4-метилфенолят] ₂ ZrCl ₂	1543.1	16.5	53.8	18.7	12.0	96.5
4	(2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолят) ₂ ZrCl ₂	1707.5	14.4	48.0	19.8	15.8	96.7
5	[2(1-метилциклогексил)-4-метилфенолят] ₂ ZrCl ₂ (предложенный)	2494.0	11.6	65.3	15.4	7.7	97.0

Из табл. 2 видно, что выход фракции олигомеров C₆-C₁₀ в присутствии каталитической системы, полученной на основе бимонофенолятхлорид циркониевых прекурсоров выше выхода олигомеров в присутствии других каталитических систем, полученных на основе тетрафенолят циркониевых прекурсоров.

Из табл. 2 видно, что в присутствии каталитической системы на основе [2(1-метилциклогексил)-4-метилфенолят]₂ZrCl₂ и (C₂H₅)₂AlCl (мольное соотношение Al/Zr – 20) при температуре 70°C выход

фракции C_6-C_{10} по превращенному этилену составляет 65.3% масс. Активность этой каталитической системы в расчете на 1 г Zr составляет 2494.0 г.

Как видно из табл. 2, в присутствии каталитической системы, состоящей из принятого за прототип известного (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолят)ZrCl₂ и (C₂H₅)₂AlCl при мольном соотношении Al/Zr – 20, давлении этилена 30 МПа, температуре реакции 70°C выход фракции олигомеров C_6-C_{10} по превращенному этилену составил 48.0%; при этом активность катализатора в расчете на 1 г. Zr составила 1707.5 г/ч. Выход фракций олигомеров C_4 и $C_{12}-C_{18}$ соответственно составил 14.4 и 19.8 % масс.

Из табл. 2 видно, что при использовании предложенного нами [2(1-метилциклогексил)-4-метилфенолят]₂ZrCl₂ лиганда выход фракции олигомеров C_6-C_{10} по превращенному этилену возрастает до 65.3 % и активность катализатора составляет 2494.0 г/ч в расчете на 1 г. Zr. При этом выход фракции димера этилен-бутен-1 значительно снижается (11.6% масс.) и селективность по олигомеру составляет 97.0 %.

Таким образом, можно заключить, что полученный на основе 2-(1-метилциклогексил)-4-метилфенола Zr-фенолят, используемый в качестве лиганда каталитических прекурсоров в процессе олигомеризации этилена являются более эффективным и выгодным по сравнению с другими известными используемыми для этой цели лигандами.

Директор ИНХП НАНА



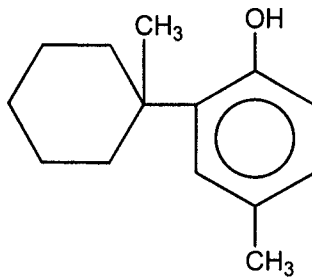
академик Вагиф Аббасов

Список использованной литературы

1. Кулиев Б.В. Азизов А.Г. Ибрагимова М.Д. Алиева Р.В. Ханметов А.А. Металфенолятные катализаторы полимеризации и олигомеризации олефинов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки 2006, №1(24), с. 71-96
2. Садыхов Ш.Г., Петров Ю.М., Садыхов И.Ш., Крупин В.А., Насибов Ш.С. Способ получения α -метилбензилфенолов: описание изобретения к авторскому свидетельству: SU 1664780A1, СССР, 1991.
3. Козлов В.К., Валиуллина Д.М., Муратаева Р.А. Определение антиокислительной присадки ионол в трансформаторном масле спектральным методом // Энергетика Татарстана, 2010, №2 (18), с.55-58.
4. Черепнова Ю.П., Зейналов Э.Б., Алиева С.Г., Расулов Ч.К. Изучение ингибирующих свойств 2,2'-метиленбис-[6-(1-метилциклогексил)-4-метил]-фенола с использованием модельной реакции и его испытание в качестве антиокислительной присадки к дизельному топливу // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018, №6, с.40-46.
5. Химические добавки к полимерам. Справочник. Москва: «Химия», 1981, с.53.
6. Patent US 8524845B₂, C08F 4/64, C07F 4/76. Catalyst composition and a process for the oligomerization of ethylene. 2013.
7. Mirzayev V.H., Abbasov V.M., Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z. et al. Selective catalytic alkylation and cycloalkylation of phenol with alkyl- and alkenylcyclohexenes // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, 2017. Vol.18, №4, P.341-350.

Формула изобретения

Применение 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола, общей формулы:



в качестве лиганда к каталитическим прекурсорам для процесса олигомеризации этилена.

Директор
ИНХП НАНА



академик Вагиф Аббасов

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202100263

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C07C 2/32 (2006.01)
C07C 39/06 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C07C 2/32; C07C 39/06; C08F 10/00

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
EAPATIS, Reaxys, Patentscope, Espacenet, USPTO, Google Scholar

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	EA 200801804 (САУДИ БЕЙСИК ИНДАСТРИЗ КОРПОРЕЙШН) 2008-12-30 с. 1-2, с. 7 последний абзац, Табл. 1 примеры 1, 6, 9, 19, 20	1
A	KAPELSKI A et al. Group 3 metal initiators with an [OSSO]-type bis (phenolate) ligand for the stereoselective polymerization of lactide monomers. CHEMISTRY-AN ASIAN JOURNAL, 2012, Vol. 7, No. 6, p. 1320-1330 doi: 10.1002/asia.201100826 с. 1321 правая колонка, схема 6	1
A	БУНИЯТЗАДЕ А.А. и др. Ингибированное окисление полиолефинов, синтезированных на окиснохромовых катализаторах. АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 1967, № 5, с. 141-145 с. 141 абзац 2 формула	1
A	DE 960815 C (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 1957-03-28 с. 2 строки 65-85, формула	1

последующие документы указаны в продолжении

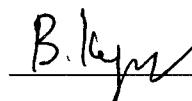
* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке
«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее
«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **16/08/2022**

Уполномоченное лицо:
Заместитель начальника Управления экспертизы
Начальник отдела химии и медицины



А.В. Чебан